تشکیل لایهٔ کاربید کروم بر روی سطح فولاد AISI ۱۰۲۰ کربن داده شده با استفاده از روش نفوذ فعال حرارتی (TRD) و بررسی سینتیک آن*

حمیدرضا کریمی زارچی(۱) میثم جلالی(۲) منصور سلطانیه(۳)

چکیده

خصوصیات لایه کاربیدی که بر روی فلزات و آلیاژها از طریق روش نفوذ فعال حرارتی (TRD) به وجود می‌آید شامل مقاومت به سایش، اکسیداسیون، خوردگی و نیز افزایش سختی سطح آنها می‌باشد. در تحقیق حاضر، سینتیک تشکیل لایه کاربید کروم بر روی فولاد AISI ۱۰۲۰ کربن داده شده، با استفاده از روش حمام نمک مذاب در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰°C به مدت ۳ تا ۹ ساعت مطالعه شده است. با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، حضور فاز Cr_7C_3 بر روی سطح فولاد تأیید شد. نتایج به دست آمده از مشاهدات سطح مقطع نمونه‌ها، با استفاده از تصاویر حاصل از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی (SEM)، نشان داد که یک لایه کاربید کروم پیوسته و نسبتاً یکنواخت بر روی سطح فولاد تشکیل شده است. میکروسختی سطح فولاد پوشش داده شده در محدوده ۱۳۲۱-۵۳۰ ویکرز (با نیروی ۲۰۰ گرم) به دست آمد. بررسی سینتیکی لایه کاربیدی نشان داد که یک رابطه سهمی شکل بین ضخامت لایه کاربیدی و زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در حمام نمک مذاب وجود دارد. افزون بر این، انرژی فعال سازی لازم برای این فرآیند برابر با ۹۷/۷۸۱ kJ/mol به دست آمد. برای پیش بینی ضخامت لایهٔ کاربیدی و میکروسختی سطح فولاد از طریق پارامترهای فرآیند، نمودارهای ایزوضخامت و ایزوسختی پیشنهاد شده است. همچنین امکان استفاده از یک سری روابط ریاضی برای پیش‌بینی ضخامت لایه کاربیدی و میکروسختی سطح بررسی گردید.

واژه‌های کلیدی روش نفوذ فعال حرارتی، حمام نمک بوراکس، پوشش کاربید کروم، سینتیک، انرژی فعال سازی.

Formation of Chromium Carbide Layer on Carburized AISI 1020 Steel by Thermal Reactive Diffusion (TRD) Technique and Evaluation of its Kinetics

H. R. Karimi Zarchi M. Jalaly M. Soltanieh

Abstract

Carbide layer produced by thermal reactive diffusion (TRD) technique onto metals and alloys has characteristic properties including wear, oxidation and corrosion resistance as well as relatively high surface hardness. In the present work, kinetics of formation of chromium carbide layer on carburized AISI 1020 steel at temperatures of 900, 1000 and 1100 ºC for 3 to 9 hours was studied. The presence of Cr_7C_3 phase formed on the surface of specimens was confirmed by X-ray diffraction analysis. Cross-sectional observations of optical and SEM micrographs showed that chromium carbide layer formed on the steel surface were continuous and relatively uniform. The surface microhardness values for the coated steel samples were between 530 and 1321 HV (under 200g load). The evaluation of kinetics of chromium carbide layer formed using salt bath method showed that there is a parabolic relationship between the layer thickness and the soaking time. In addition, the activation energy for chromium carbide formation on carburized AISI 1020 steel in borax salt bath was obtained to be 97.781 KJ/mol. Moreover, the contour diagrams were suggested for prediction of thickness of carbide layer and surface microhardness. The possibility of using a series of mathematical equations for predicting carbide thickness and surface microhardness was also investigated.

Key Words TRD Technique, Borax Bath, Chromium Carbide Layer, Kinetics, Activation Energy.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۸٦/۹/۱۵ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۸۹/۱/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) عهده‌دار مکاتبات: دانشجوی دکتری، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(۳) دانشیار، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

امروزه فرآیندهای تولید برای بهبود کارآیی قطعات صنعتی با سرعت بالایی در حال پیشرفت می‌باشند به نحوی که این قطعات دارای پایداری ابعادی مناسب، استحکام مکانیکی زیاد، به همراه خواص سایشی و خوردگی عالی باشند. یکی از روش‌های دستیابی به این خواسته‌ها ایجاد یک لایه سخت و مقاوم به سایش و خوردگی بر روی یک ماده با استحکام کافی می‌باشد[1,2]. در سه دهه اخیر، ثابت شده است که ایجاد پوشش‌های سرامیکی، مؤثرترین روش برای افزایش عمر و مقاومت ابزار برش و دیگر اجزای ماشین‌آلات در مقابل سایش و خوردگی می‌باشد. این پوشش‌ها شامل نیتریدها، کاربیدها و کاربونیتریدهای فلزات انتقالی هستند[3].

برای تولید چنین پوشش‌هایی از فرآیندهای متفاوتی استفاده می‌شود. دو مورد از این فرآیندها شامل فرآیندهای رسوب شیمیایی بخار و رسوب فیزیکی بخار می‌باشند که به صورت گسترده در صنعت مورد استفاده قرار می گیرند [4,5]. فرآیند سوم، روش نفوذ فعال حرارتی (Thermal Reactive Diffusion) می‌باشد که برای تهیه پوشش‌های کاربیدی، نیتریدی و یا کاربونیتریدی بر روی مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش نحوه تشکیل پوشش به این صورت است که عناصر تشکیل دهنده کاربید از جمله کروم، وانادیم، نایوبیم و ... از بیرون برای قطعه تأمین می‌شود. این عناصر با کربن یا نیتروژن موجود در قطعه وارد واکنش می‌شوند تا لایه‌ای سخت از جنس کاربید، نیترید و یا کاربونیترید بر روی سطح قطعه تشکیل گردد. چنانچه قطعه، کربن یا نیتروژن کافی برای تشکیل کاربید و یا نیترید را نداشته باشد (این مقدار برای کربن حدود ۰/۳ درصد وزنی ذکر شده است) قطعه قبل از این که تحت روش نفوذ فعال حرارتی قرار بگیرد بایستی تحت عملیات کربن دهی و یا نیتروژن دهی قرار گیرد[6,7].

امروزه از پوشش‌های حاوی کروم برای افزایش سختی سطح فلزات و آلیاژها و همچنین مقاومت به سایش و خوردگی آن‌ها استفاده می‌گردد. از میان این پوشش‌ها، پوشش‌های نفوذی کروم که از طریق روش نفوذ فعال حرارتی (حمام نمک مذاب) به وجود می‌آیند، دارای اهمیت خاصی می‌باشند[1,3-8-10].

تشکیل لایه بین فلزی بر روی سطح فلزات و آلیاژها در حمام مذاب از قوانین نفوذ و واکنش (reaction and diffusion laws) تبعیت می‌کند. تلاش‌های مختلفی برای کمی کردن این پدیده و یا به عبارتی تخمین ضخامت لایه سخت با گذشت زمان و همچنین تغییر دما صورت گرفته است. این تلاش‌ها نشان می‌دهد که رشد لایه بین‌فلزی (از جمله کاربید کروم) از رابطه سینتیکی:

$$d = k' . t^n \quad (۱)$$

پیروی می‌کند. در این رابطه d ضخامت لایه بین‌فلزی، t زمان فرایند، k' و n به ترتیب ثابت رشد و نمای سینتیکی می‌باشند. در رابطه یاد شده چنانچه n نزدیک به ۰/۵ باشد (قانون کلاسیک سینتیک) آن گاه رشد لایه توسط نفوذ و چنانچه نزدیک به ۱ باشد آن گاه رشد لایه توسط واکنش بین اجزا، کنترل می‌شود[11,12]. افزون بر این، در برخی از تحقیقات برای پیش‌بینی ضخامت لایه بین‌فلزی تشکیل شده با توجه به دما و زمان غوطه‌وری در حمام، علاوه بر تئوری سینتیک، از روابط ریاضی دیگری نیز استفاده شده است[13,15]. در ضمن در بعضی از این تحقیقات [13,16] نیز از نمودارهایی موسوم به نمودارهای ایزو-ضخامت (Isothickness) و ایزومیکروسختی (Isomicrohardness) که از داده‌های تجربی به دست می‌آیند، استفاده و گزارش شده است. بر اساس این روابط ریاضی و نمودارها می‌توان ضخامت لایه پوشش (کار بید کروم) و میکروسختی سطح نمونه‌ها را در دماها و زمان‌هایی به غیر از زمان و دمای پوشش دهی آزمایش شده، به دست آورد. این روابط ریاضی و نمودارها برخلاف رابطه سینتیکی یاد شده، مفهوم فیزیکی نداشته و صرفاً ابزارهایی برای تخمین مقادیر ضخامت پوشش کاربید کروم و همچنین میکروسختی

سطح نمونه‌ها می‌باشند.

سینتیک تشکیل و رشد پوشش کاربید کروم بر روی فولاد AISI D2 و نیز پوشش نیترید تیتانیم بر روی فولاد AISI ۱۰۲۰ با استفاده از فرآیند سمانتاسیون پودری به ترتیب توسط S. Sen [13] و U. Sen [17] مورد بررسی قرار گرفته و انرژی فعال سازی آنها به ترتیب ۲۷۸ و ۱۸۷ kJ/mol محاسبه شده است.

هدف تحقیق حاضر، تشکیل پوشش کاربید کروم بر روی فولاد AISI ۱۰۲۰ کربن داده شده با استفاده از روش نفوذ فعال حرارتی و مطالعه سینتیک این روش می‌باشد. افزون بر این، از تعدادی روابط ریاضی برای پیش‌بینی ضخامت لایه کاربیدی و میکروسختی سطح استفاده شده است. در نهایت روابط به دست آمده با نتایج تجربی و رابطه به دست آمده از تئوری کلاسیک سینتیک مقایسه شده‌اند.

روش انجام تحقیق

در این بررسی، از نمونه‌های استوانه‌ای از جنس فولاد AISI 1020 با قطر ۱۲ و ارتفاع ۲۰ میلیمتر (که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است) استفاده شد. ابتدا نمونه‌های فولادی تهیه شده، در مخلوط پودری ۹۰ درصد کربنات باریم و ۱۰ درصد زغال چوب در دمای ۱۰۰۰°C و به مدت ۵ ساعت کربن‌دهی شدند. سپس هر کدام از نمونه‌ها در حمام نمک شامل بوراکس و ۱۰ درصد وزنی پودر کروم در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ °C به مدت زمان‌های ۳، ٦ و۹ ساعت پوشش‌دهی شدند. نمونه‌ها بعد از کروم‌دهی از کوره مقاومتی خارج شده و در هوا سرد گردیدند.

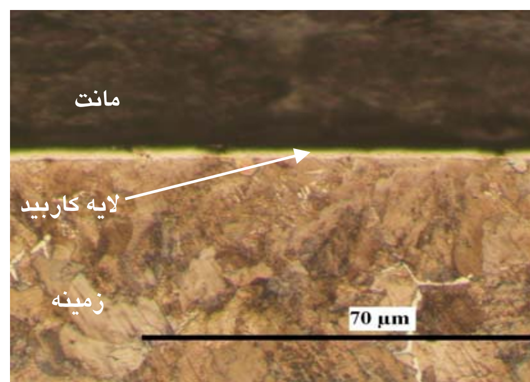
جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد ساده کربنی مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها (اعداد بر حسب درصد وزنی می‌باشند)

Fe	C	Cr	Mn	Si	S	P
۹۸/۵	۰/۲۱۰	۰/۱۹۵	۰/٦٤٦	۰/۲۳٤	۰/۰۸٤	۰/۰۲۹
Cu	**V**	**Ti**				
۰/۰۳۷	۰/۰۲۲	۰/۰۰۳				

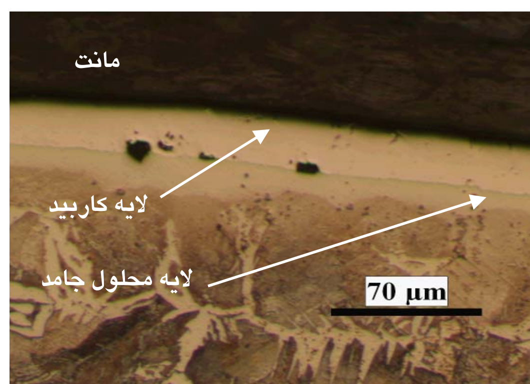
سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده، پس از آماده سازی توسط میکروسکوپ نوری (نوع Union مدل Versamet II) و الکترونی روبشی (TESCAN) مجهز به EDS، تحت آنالیز ساختاری و عنصری قرار گرفتند. آنالیز فازی نیز توسط دستگاه XRD، برای مشخص شدن فازهای موجود در پوشش و نوع کاربید تشکیل شده انجام شد. برای این آنالیز از K_α عنصر مس با طول موج ۱/۵٤۲ Å در محدوده زاویه (2θ)، ۲۰ تا ۱۰۰ درجه استفاده گردید. ضخامت لایه کاربیدی با استفاده از تصاویر متالوگرافی و با کمک نرم افزار آنالیز کننده تصویر Clemex اندازه گیری شد. همچنین میکروسختی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسختی سنج ویکرز (BUEHLER) با اعمال نیروی ۲۰۰ گرم و زمان ۱۵ ثانیه به دست آمد.

نتایج و بحث

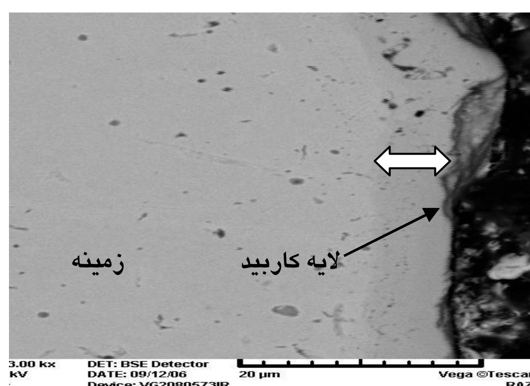
بررسی مشخصات پوشش. نتایج به دست آمده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، نشان می‌دهد که لایه کاربید تشکیل شده بر روی نمونه‌ها، پیوسته و نسبتاً یکنواخت می‌باشد (شکل ۱). ضخامت لایه کاربیدی، بسته به دما و زمان غوطه وری نمونه‌ها در حمام، در محدوده ٤/۲ (برای ۹۰۰°C به مدت ۳ ساعت) تا ۱٤/۵ میکرون (برای ۱۱۰۰°C به مدت ۹ ساعت) قرار دارد، (شکل ۲). همچنین میکروسختی سطح نمونه‌ها در محدوده ۵۳۰ تا ۱۳۲۱ ویکرز (نیروی ۲۰۰گرم) قرار دارد، (شکل ۳). با بررسی شکل‌های (۲و۳) مشاهده می‌شود که با افزایش دمای پوشش دهی در یک زمان خاص، مقدار ضخامت لایه کاربید و میکروسختی سطح افزایش می‌یابد. البته این موضوع در مورد یک دمای خاص و برای زمان‌های مختلف نیز صادق است.



(الف)

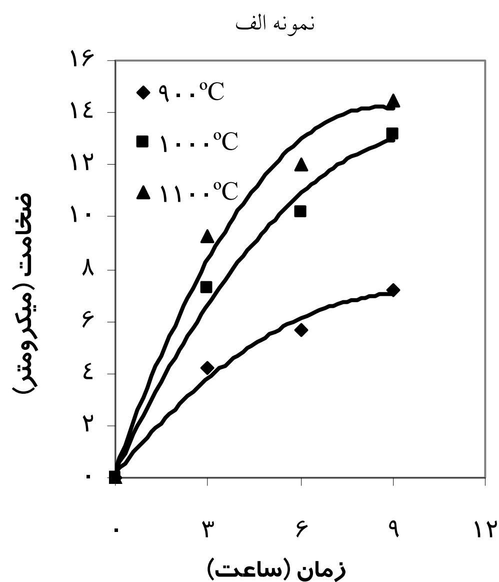


(ب)

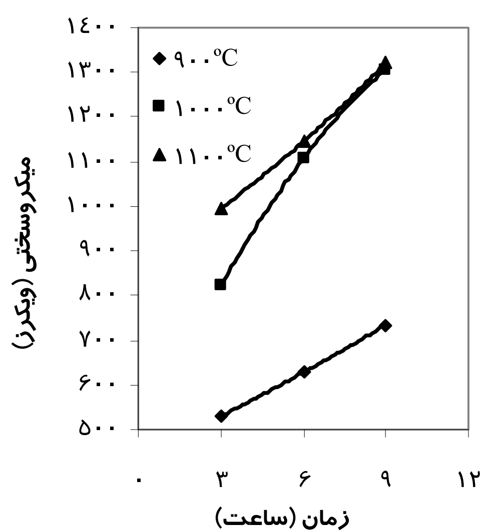


(ج)

شکل ۱ ریزساختار سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده، دما و زمان غوطه‌وری الف) ۹۰۰ °C و ۳ ساعت، ب) ۱۱۰۰ °C و ۹ ساعت ج) تصویر به دست آمده از SEM از سطح مقطع

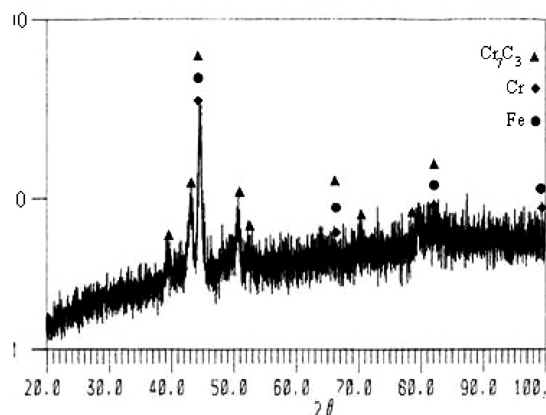


شکل ۲ تأثیر پارامترهای زمان و دما بر روی ضخامت لایه کاربیدی

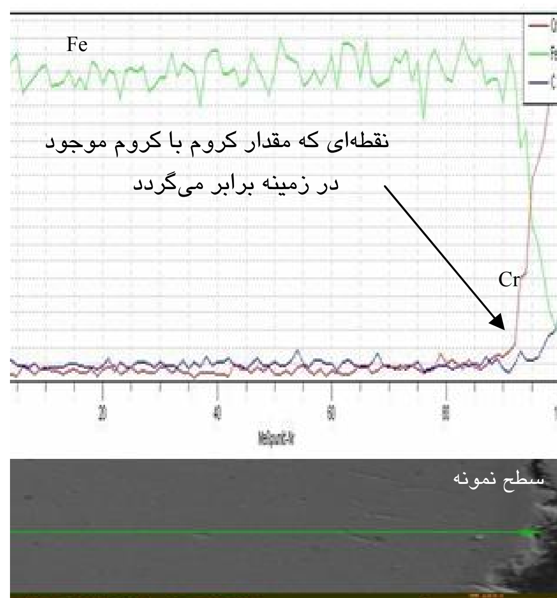


شکل ۳ تأثیر پارامترهای زمان و دما بر روی میکروسختی سطح

نکتهٔ دیگری که بایستی به آن اشاره شود این است که در واقع پوشش تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها متشکل از دو لایه، یکی لایه کاربید کروم و دیگری محلول جامد کروم و آهن می‌باشد. کاربید کروم تشکیل شده بر روی سطح از نوع Cr_7C_3 بوده که توسط نتایج XRD به دست آمده است، (شکل ٤).



شکل ٤ آنالیز XRD از نمونه پوشش داده شده، در دمای ۹۰۰ ^oC و زمان ۳ ساعت



شکل ۵ آنالیز خطی (Line Scan) از سطح تا عمق ۲۰ میکرون داخل نمونه برای نمونه پوشش داده شده در دمای ۹۰۰ ^oC و زمان ۳ ساعت

استدلالی که برای تشخیص لایه کاربید کروم از نوع Cr_7C_3 استفاده شده از قرار زیر می‌باشد:

به عنوان مثال چنانچه تصویر الف شکل (۱) (نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ و زمان ۳ ساعت) در نظر گرفته شود، ملاحظه می‌گردد که بر روی سطح، لایه‌ای سفید رنگ دیده می‌شود که این لایه در مقابل محلول اچ مقاوم بوده و به عبارتی خورده نشده است. این تصویر، حکایت از وجود ماده‌ای متفاوت از جنس زیرلایه در سطح نمونه دارد. تفسیر الگوی پراش به دست آمده از سطح همین نمونه، شکل (٤)، امکان حضور فازهای Cr_7C_3، کروم خالص و آهن آلفای خالص را محتمل می‌داند. حال با توجه به آنالیز خطی عنصری شکل (۵) و آنالیزهای نقطه‌ای انجام شده از سطح این نمونه مشاهده می‌شود که در هیچ نقطه از سطح، عناصر کروم و آهن به صورت صد در صد و خالص وجود نداشته و به همین دلیل حضور این دو فاز (کروم و آهن خالص) در سطح امکان نداشته و مردود می‌باشد. به همین دلیل با توجه به تفسیر الگوی پراش اشعه ایکس، تنها فاز باقیمانده Cr_7C_3 بوده که به دلیل وجود مقدار بالای کروم در آن، در مقابل خورندگی محلول اچ مقاوم می‌باشد و به همین علت کاملاً روشن دیده می‌شود، شکل (۱).

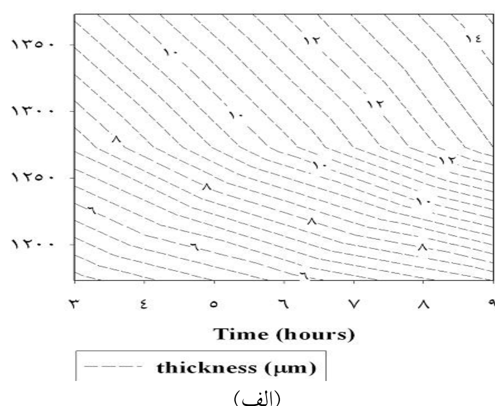
نکته‌ای که بایستی در مورد سختی سنجی سطح نمونه‌ها به آن اشاره شود این است که سختی اندازه گیری شده مربوط به سطح نمونه‌ها که شامل لایه پوشش می‌باشد بوده و این سختی مختص لایه پوشش یا کاربیدی نیست. این بدان معناست که فرضاً سختی ۱۳۲۱ ویکرز اندازه گیری شده، برای کاربید Cr_7C_3 (لایه پوشش) نیست بلکه مربوط به سطح نمونه است که در اثر حضور فاز سخت کاربیدی Cr_7C_3، سختی آن نسبت به حالت اولیه (۱۳۰ ویکرز) افزایش پیدا کرده است.

به نظر می‌رسد اگر شرایط به گونه‌ای انتخاب شود که فرو روندهٔ دستگاه میکروسختی سنج به هنگام اندازه‌گیری سختی کاملاً با لایه پوشش درگیر باشد؛ آن گاه می‌توان سختی اندازه‌گیری شده را به لایه پوشش نسبت داد. ولی در شرایط انجام شده در این تحقیق، نیروی ۲۰۰ گرم و زمان ۱۵ ثانیه شرایطی نیست که فرو رونده فقط در لایه کاربید بماند و به زیر لایه کاربیدی نفوذ نکرده باشد. حال با تصور چنین وضعی، هر چه ضخامت لایه کاربیدی بیشتر باشد در

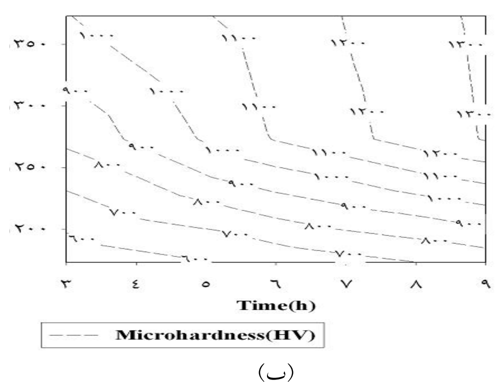
نتیجه فرو رونده دستگاه میکروسختی سنج بیشتر بـا آن درگیر بوده و به همین دلیل سختی انـدازه‌گیـری شـده مقدار بیشتری دارد.

لایــه محلــول جامــد در زیــر لایــه کاربیــد قــرار می‌گیرد، (تصویر ب شکل ۱) و تا جایی ادامه می یابـد که مقدار کروم موجود در لایه با مقدار کروم موجود در زمینه برابر گردد، (شکل ۵).

با توجه به اطلاعات داده شده در شکل‌هـای (۲) و (۳) ، می‌توان نمودارهایی مطابق شکل (٦) به کمـک نرم افزار Sigmaplot7.0 استخراج نمود که محورهـای آن، پارامترهــای فرآینــد پوشــش دهــی باشــند. از ایــن نمودارها می‌توان برای پیش بینی ضخامت لایه کاربیـد کروم و همچنین میکروسختی سطح نمونه‌ها در شرایط دمایی و زمانی به غیر از دماهـا و زمـان‌هـای آزمـایش شده استفاده نمود. همچنین می‌توان یک سـری روابـط ریاضی مانند روابط سهموی، گوسین و لورنتزین را بـر داده‌های موجود با استفاده از نرم افـزار Sigmaplot7.0 انطباق داد. نتایج ایـن کـار در جـدول (۲) ارائـه شـده است. در روابط موجود در جدول (۲)، l ضخامت لایه کاربیدی (میکـرون)، h میکروسـختی سـطح نمونـه‌هـا (ویکـرز)، t زمـان پوشـش دهـی (سـاعت)، T دمـای پوشش دهی(کلوین)، R ضریب همبستگی، a، b، c، d، x_0، و y_0 ثوابت مربوط به هر فرمول می‌باشند. با توجـه به ضرایب همبستگی محاسبه شده، ملاحظه مـی‌گـردد که روابط گوسین و لورنتزین، نسبت به رابطه سـهموی بـا دقـت بیشـتری ضـخامت و میکروسـختی سـطحی نمونه‌ها را تقریب می‌کنند. اهمیت روابط محاسبه شـده و نمودارهای شکل (٦) در عمل ملاحظه می‌شود چـرا کـه بـا اسـتفاده از ایـن مـوارد مـی‌تـوان ضـخامت و میکروسختی سطح را تحت شرایط (دما و زمان) خاص پیش بینی نمود و یا اینکـه بـرای حصـول ضـخامت و میکروسختی مـورد نظـر، شـرایط پوشـش دهـی را در حمـام مـذاب ۱۰ درصـد وزنـی کـروم در بـوراکس محاسبه نمود.



(الف)



(ب)

شکل ٦ نمودارهای الف) ایزو ضخامت لایه کاربید کروم بر روی فولاد ۱۰۲۰ AISI کربن داده شده وب) ایزو میکروسختی سطح آن بسته به دمای حمام و زمان .پوشش‌دهی

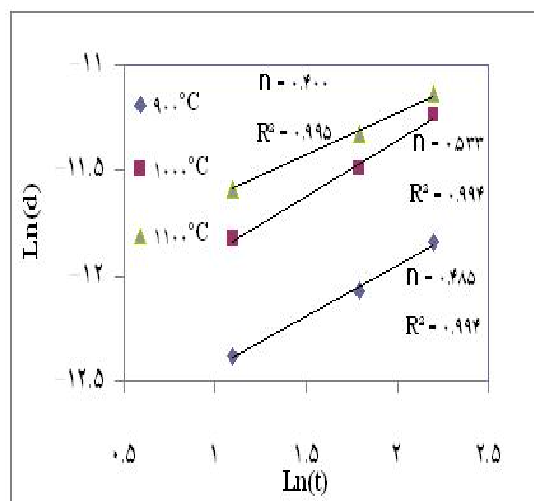
محاسبه انرژی فعـال سـازی. اگـر از طـرفین رابطـه سینتیکی (۱) لگاریتم گیری شود رابطه زیـر بـه دسـت می‌آید:

$$Ln(d) = Ln(k') + n . Ln(t) \qquad (۲)$$

از رابطه فوق برای محاسبه n اسـتفاده مـی‌شـود بدین ترتیـب کـه چنانچـه لگـاریتم ضـخامت پوشـش برحسب لگاریتم زمان پوشش دهی در یک دمای معین رسم گردد آن گاه شیب خط به دست آمده برابـر بـا n می‌باشد. این کار برای داده‌های این تحقیق انجام شـده و نتایج آن در شکل (۷) آورده شده است. با توجـه بـه ضرایب همبستگی محاسبه شده (R^2) ملاحظه می‌شـود که اولاً منحنی‌ها رفتار خطی داشته و ثانیاً شـیب آن‌هـا (n) تقریباً برابر با ۰/۵ می‌باشد. این بدان معناسـت کـه

رشـــد لایـــه کاربیـــد کـــروم بـــر روی فـــولاد AISI ۱۰۲۰ توسط نفوذ عناصر سازنده آن کنترل شده و همچنین رشد آن از قانون سینتیک کلاسـیک (رابطـه ۳) تبعیت می‌کند. در این تئوری ، عمق نفـوذ (مجـذور ضخامت لایه کاربیدی) به عنوان تابعی از زمان فرآینـد در نظر گرفته می‌شود[13,18]:

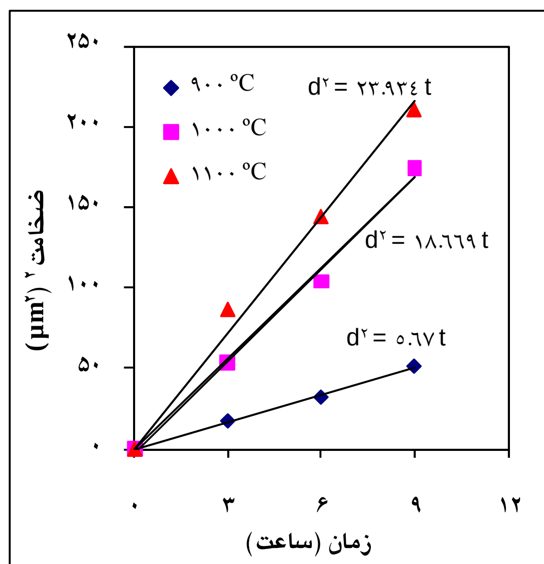
$$d^2 = k \,.\, t \qquad (۳)$$



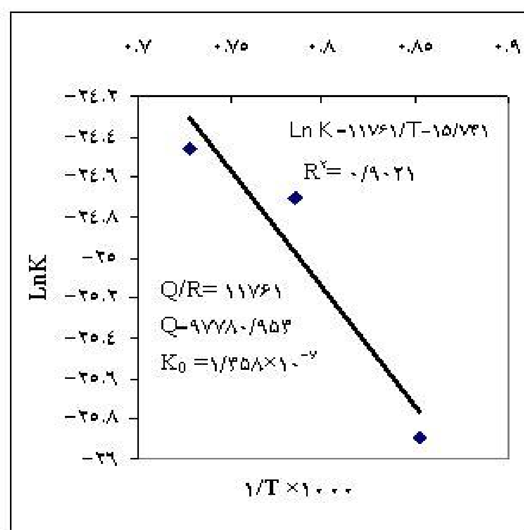
شکل ۷ ارتباط لگاریتم ضخامت لایه کاربید کروم با لگاریتم زمان غوطه وری برای دماهای مختلف

جدول ۲ روابط ریاضی محاسبه شده برای تخمین ضخامت لایه کاربید کروم و میکروسختی سطح

نام رابطه	فرمول رابطه	رابطه محاسبه شده	R^2
سهموی	$z = y_o + ax + by + cx^2 + dy^2$	$l = -263.555 + 0.805\,t + 0.391T - 1.851\times10^{-3}t^2 - 1.415\times10^{-4}T^2$	0.976
		$= -32810 + 67.44\,t + 50.06T - 0.93t^2 - 0.019T^2$	0.968
گوسین	$z = a\,e^{-0/5\left[\left(\frac{x-x_o}{b}\right)^2+\left(\frac{y-y_o}{c}\right)^2\right]}$	$l = 19/16\,e^{-0/5\left[\left(\frac{t-17.042}{11.391}\right)^2+\left(\frac{T-1354.888}{149.416}\right)^2\right]}$	0.994
		$h = 1640\,e^{-0/5\left[\left(\frac{t-16.45}{13.19}\right)^2+\left(\frac{T-1335}{149.416}\right)^2\right]}$	0.985
لورنتزین	$z = \frac{a}{\left[1+\left(\frac{x-x_o}{b}\right)^2\right]\left[1+\left(\frac{y-y_o}{c}\right)^2\right]}$	$l = \frac{16.609}{\left[1+\left(\frac{t-11.792}{9.825}\right)^2\right]\left[1+\left(\frac{T-1342.824}{158.073}\right)^2\right]}$	0.994
		$h = \frac{1543}{\left[1+\left(\frac{t-12.5}{12.95}\right)^2\right]\left[1+\left(\frac{T-1331}{163}\right)^2\right]}$	0.985



شکل ۸ ارتباط ضخامت به توان ۲ با زمان غوطه وری برای دماهای مختلف



شکل ۹ نمودار lnk بر حسب معکوس دما (بر حسب کلوین)، مقدار انرژی فعال سازی و ثابت موجود در سرعت رشد لایه کاربیدی از روی معادله خط محاسبه شده و در شکل نشان داده شده است.

در رابطه (۳)، k ثابت سرعت رشد لایه کاربیدی است که وابسته به دما می‌باشد. برای به دست آوردن مقدار k بایستی ابتدا نمودار مجذور ضخامت لایه کاربیدی را بر حسب زمان پوشش دهی رسم نموده و سپس شیب منحنی را به دست آوریم (شکل ۸). دیمانسیون ثابت سرعت رشد لایه کاربیدی برابر با L^2/t می‌باشد که با دیمانسیون ضریب نفوذ عناصر یکسان می‌باشد. در رابطه مربوط به قانون اول فیک ($J = -D\frac{\partial C}{\partial X}$، C ترکیب شیمیایی در واحد حجم، x فاصله و J دبی جریان یک عنصر در واحد سطح و زمان)، D ضریب نفوذ بوده و دیمانسیون آن برابر با L^2/t است. این بدان معناست که ثابت سرعت رشد و

ضریب نفوذ از یک جنس بوده و بنابراین ثابت سرعت رشد لایه کاربیدی با دما رابطه آرنیوسی دارد[13,18]:

$$k = k_{\circ} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (٤)$$

در رابطه مذکور، T دما (کلوین)، R ثابت جهانی گازها (J/molK)، Q انرژی فعال‌سازی (J/mol) و $k_{\circ}$ یک ثابت می‌باشد.

چنانچه از طرفین رابطه (٤) لگاریتم گرفته شود، رابطه (۵) به دست خواهد آمد:

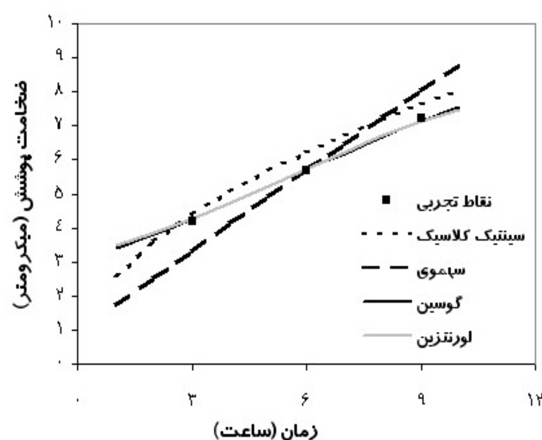
$$Ln(k) = Ln(k_{\circ}) - \frac{Q}{RT} \qquad (۵)$$

ثوابت سرعت رشد محاسبه شده برای دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ °C به ترتیب برابر با $۵/٦۷\times۱۰^{-۱۲}$ ، $۱/۸۷\times۱۰^{-۱۱}$ و $۲/۳۹\times۱۰^{-۱۱}$ $m^۲/h$ می‌باشند. با رسم نمودار Ln(k) بر حسب معکوس دما می‌توان انرژی فعال‌سازی لازم برای فرآیند تشکیل کاربید کروم در حمام نمک مذاب را به دست آورد، (شکل۹). تفسیر مقدار به دست آمده به این صورت است که برای شروع تشکیل یک مول از کاربید کروم بر روی فولاد AISI ۱۰۲۰ کربن داده شده، از طریق حمام مذاب ۱۰ درصد وزنی پودر کروم در بوراکس، بایستی مقدار ۹۷/۷۸۱ kJ انرژی به سیستم داده شود.

با به دست آمدن Q و $k_{\circ}$ می‌توان با ادغام روابط (۳) و (٤) ضخامت لایه کاربیدی را با گذشت زمان در یک دمای معین از طریق رابطه زیر محاسبه نمود :

$$d = 3.818\sqrt{t\ \exp(-\frac{11761}{T})} \qquad (٦)$$

در رابطه فوق ضخامت لایه کاربیدی بر حسب متر داده می‌شود. برای ارزیابی روابط گوسین و لورنتزین و رابطه به دست آمده از سینتیک کلاسیک رابطه (٦)، در شکل (۱۰) مقایسه‌ای بین روابط محاسبه شده و داده‌های تجربی در دمای ۱۲۷۳K صورت گرفته است. همانگونه که از شکل پیداست، روابط گوسین و لورنتزین تقریباً بر یکدیگر منطبق بوده و هر دو تطبیق بسیار مناسبی با نقاط اندازه گیری شده نشان می‌دهند. رابطه سهموی در مقایسه با دیگر روابط، نامناسب‌ترین تقریب را ارائه می‌دهد.



شکل ۱۰ مقایسه تطبیق روابط سینتیک کلاسیک، سهموی، گوسین و لورنتزین با مقادیر تجربی اندازه گیری شده در دمای ۱۰۰۰ °C

نتیجه گیری

۱- هنگامی که از حمام مذاب شامل بوراکس و پودر فلزی خالص برای پوشش‌دهی استفاده شود، یک لایه کاربید کروم از نوع $Cr_۷C_۳$ بر روی فولاد AISI ۱۰۲۰ کربن داده شده تشکیل می‌گردد.

۲- بررسی‌های میکروساختاری سطح مقطع نمونه‌ها، نشان داد که پوشش نمونه‌ها شامل دو لایه کاربیدی و لایه محلول جامد زیر سطحی است و مغز قطعه فریتی پرلیتی می‌باشد.

۳- میکروسختی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با افزایش دما افزایش می‌یابد و می‌توان از روابط گوسین و لورنتزین جدول (۲) برای پیش‌بینی آن استفاده نمود. ضخامت لایه کاربیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها با افزایش دمای فرآیند و زمان پوشش دهی، افزایش می‌یابد. برای تخمین ضخامت لایه کاربید، روابط ریاضی گوسین و لورنتزین ارائه شده در جدول (۲) و رابطه به دست آمده از سینتیک کلاسیک (رابطه ٦) پیشنهاد می‌گردد.

۴- رشد لایه کاربید کروم بـر روی فـولاد AISI ۱۰۲۰ در حمام مذاب توسط نفوذ اجزای تشـکیل دهنـده آن کنترل می‌شود. انـرژی فعـال سـازی لازم بـرای تشکیل این لایه کاربید کروم بر روی فـولاد کـربن داده شده در حمام مذاب شـامل ۱۰ درصـد وزنـی پـودر کـروم در بـوراکس، تقریبـاً kJ/mol ۹۷/۷۸۱ می‌باشد.

تشکر و قدردانی

بدین وسـیله از مسـئولان محتـرم پژوهشـکده علـوم و فناوری مکانیک که از این تحقیق حمایت مالی نمودند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

1. Chiu L.H., Yang C.F., Hseih W.C. and Cheng A.S., "Effect of contact pressure on wear resistance of AISI H13 tool steels with chromium nitride and hard chromium coatings", *Surface and Coating Technology*, 154, pp. 282-288, (2002).
2. De R.G., Chiara R. and Guglilemi E., "PVD coatings of cermet inserts for milling applications", *Surface and Coating Technology*, 86-87, pp. 735-738, (1998).
3. Su Y.L., Liu T.H., Su C.T. and Cho T.P., "Effect of chromium content on the dry machining performance of magnetron sputtered Cr_xC coatings", *Materials Science and Engineering* A, 383, pp.188-197, (2004).
4. He J. L., Lin Y. H. and Chen K. C., "Wear performance of CAP-titanium nitride-coated high-speed steel in different dry sliding conditions", Wear, 208, pp. 36-41, (1997).
5. Su Y. L. and Kao W. H., "Optimum multilayer TiN–TiCN coatings for wear resistance and actual application", Wear, 223, pp. 119-130, (1998).
6. Arai, T., "Thermoreactive deposition/diffusion process", Metals Handbook (10th ed.) Vol.4, ASM, pp. 448-453, (1991).
7. Arai, T.," Behavior of nucleation and growth of carbide layers on alloyed carbide particles in substrates in salt bath carbide coating", Thin Solid Films, 229, pp. 171-179, (1993).
8. Arai, T., Moriyama S., "Growth behavior of chromium carbide and niobium carbide layers on steel substrate, obtained by salt bath immersion coating process", Thin Solid Films, 259, pp. 174-180, (1995).
9. Cekada M.,Macek D.K. and Panjan P., "Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar-C_2H_2-N_2 plasma", Thin Solid Films, 433, pp. 174-179, (2003).
10. Chen, F.S., Lee, P.Y., and Yeh, M.C., "Thermal reactive deposition coating of chromium carbide on die steel in a fluidized bed furnace", *Materials Chemistry and Physics*, 53, pp. 19-27, (1998).
11. Xu, L., Cui, Y. Y., Hao, Y. L., and Yang, R., "Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples", *Materials Science and Engineering A*, 435-436, pp. 638-647, (2006).
12. Dybkov, V. I., "Reaction diffusion and solid state chemical kinetics", The IPMS Publications, Kyiv (2002).

13. Sen S., "A study on kinetics of Cr_xC-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique", Vacuum, 79, pp. 63-70, (2005).

14. Liu X., Wang H.,Lee D. and Wu Y., "Study on kinetics of carbide coating growth by thermal diffusion process", *Surface and Coating Technology*, 201, pp. 2414-2418, (2006).

15. Genel, K., Ozbec, I.., Kurt, A., and Bindal, C., "Boriding response of AISI W1 steel and use of artificial neural network for prediction of borided layer properties", *Surface and Coating Technology*, 160, pp. 38-43, (2002).

16. Genel, K., Ozbec, I., and Bindal, C, "Kinetics of boriding of AISI W1 steel", *Materials Science and Engineering A*, 347, pp. 311-314, (2003).

17. Sen, U., "Kinetics of titanium nitride coatings deposited by thermo-reactive deposition technique", Vacuum, 75, pp. 339-345, (2004).

18. Chen, F.S. and Wang, K.L., "The kinetics and mechanism of multi-component diffusion on AISI 1045 steel", *Surface and Coating Technology*, 115, pp. 239-248, (1999).